

Бесплатно

66181 k

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ имени С. М. КИРОВА

З. А. КОРЖИЦКАЯ

Научные руководители —  
доктор технических наук,  
профессор Н. Н. НЕПЕНИН,  
кандидат технических наук  
доцент И. С. ХУТОРЩИКОВ

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу:  
Ленинград, К-18, Институтский пер., 5, ЛТА имени С. М. Кирова,  
Ученый совет

ИЗУЧЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА  
СУЛЬФАТНЫХ ОБЛАГОРОЖЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ  
ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЛИСТВЕННОЙ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре целлюлозно-бумажного производства  
Ленинградской ордена Ленина лесотехнической академии  
имени С. М. Кирова

Автореферат разослан . 8 апреля . . . . . 1967 г.  
Защита состоится . 6 мая . . . . . 1967 г.

Корректор З. А. Петрищева

Сдано в пр-во 3/III-67 г. Подп. к печ. 3/IV-67 г. М-08476 Зак. 523  
Тираж 160 экз. Изд. № 195. Объем 1 п. л. Бум. 60×90<sup>1/16</sup> Бесплатно

Типография № 6 Управления печати Ленгорисполкома  
Ленинград, К-18, Институтский пер., 5.

ЛЕНИНГРАД  
1967

66181к  
6П7.53

1973

1992 г.

66181к

БИБЛИОТЕКА  
Карельского филиала  
Академии наук СССР

Директивами по пятилетнему плану развития народного хозяйства 1966—1970 гг. предусматривается увеличение выпуска целлюлозы, предназначенной для химической переработки, до 1 млн. т. Это увеличение выпуска связано с расширением сырьевой базы. Строительство больших целлюлозных заводов в Сибири ставит вопрос об использовании древесных пород Сибири, в частности, древесины лиственницы. До сих пор лиственница почти не используется для производства целлюлозы, в то время как запасы ее составляют ~ 274 млн. га, т. е. 40,3% всей покрытой лесом площади СССР. Древесина лиственницы, несмотря на особенности физико-химического строения, может быть использована для производства облагороженных сульфатных целлюлоз, предназначенных для химической переработки.

В данной работе исследования проводились в направлении изучения молекулярно-вещного распределения целлюлоз, полученных из древесины лиственницы сибирской сульфатной варкой с предварительной обработкой щепы различными реагентами. Полидисперсность целлюлоз была охарактеризована в процессе варки и последующей отбелки в зависимости от способа получения целлюлозы.

Основными этапами работы были следующие:

- 1) изучение действия воды, разбавленных растворов серной кислоты и углекислого натрия на древесину лиственницы путем определения химического состава гидролизованной древесины и углеводной части гидролизатов;
- 2) изучение молекулярно-вещного распределения и химических свойств небеленых сульфатных целлюлоз, полученных различными способами предварительной экстракции древесины лиственницы;
- 3) изучение молекулярно-вещного распределения и химических свойств беленых целлюлоз в зависимости от схемы отбелки и способа получения целлюлозы;
- 4) изучение перераспределения фракционального состава алкалицеллюлозы в процессе предсозревания в зависимости от способа получения целлюлозы.

Было проведено также хроматографическое исследование гемицеллюлозной части целлюлоз.



Изучение молекулярно-вещового распределения сульфатных облагороженных целлюлоз проводилось с целью дать более глубокую характеристику не только химических свойств целлюлозы, но и ее молекулярной структуры, поскольку обычные показатели целлюлоз: альфа-целлюлоза, вязкость, содержание пентозанов, смол и жиров и др., — недостаточны для ее характеристики и не позволяют предопределить ее поведение в процессах этерификации, растворения, фильтрации. Многие авторы связывают молекулярную однородность целлюлозы и ее средний молекулярный вес с механическими свойствами и устойчивостью к старению волокон, получаемых из целлюлозы.

Для определения полидисперсности целлюлозы был применен метод фракционного осаждения нитроэфиров целлюлозы из ацетонового раствора. В настоящее время этот метод наиболее надежный и теоретически обоснованный. Нитрацию проводили смесью Александра и Митчелла состава 64%  $\text{HNO}_3$ , 26%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 10%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которая обеспечивает высокую степень замещения и минимальную деструкцию целлюлозы. Время нитрации и температура опыта выбирались согласно работам М. М. Чочиевой, Ю. В. Бресткина и Н. И. Никитина.

Условия фракционирования строго соблюдались во всех опытах. Фракционирование проводили из разбавленных растворов нитроцеллюлозы (0,25%) при 20°C. Как показали М. М. Чочиева и др., фракционирование в течение 3—4 дней при 20°C не вызывает значительной деструкции нитроцеллюлозы.

Средняя степень полимеризации нитроцеллюлозы и СП отдельных фракций определялись вискозиметрическим путем. Растворителем был этилацетат, так как он термодинамически более пригоден. Характеристическая вязкость рассчитывалась по уравнению Шульца-Блашке:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}}/c}{1 + 0,35 \eta_{\text{уд}}}$$

В величину удельной вязкости вводили поправку на потерю кинетической энергии. Для получения сравнимых данных характеристическую вязкость приводили к градиенту скорости 500  $\text{сек}^{-1}$ . Пересчет делали по формулам Давидсона. После внесения всех поправок рассчитывалась степень полимеризации целлюлозы по формуле:

$$\text{СП} = K \cdot [\eta] 500,$$

где  $K$  — константа, вычисляемая опытным путем.

Результаты фракционирования были представлены графически в виде интегральных и дифференциальных кривых мо-

лекулярно-вещового распределения. Наряду с кривыми даны таблицы по весовому содержанию массы целлюлозных молекул в различных интервалах степени полимеризации, полученные соответствующей обработкой кривых. Расчеты даны в диссертации.

## 1. Изучение химического состава гидролизованной древесины лиственницы и углеводной части гидролизатов

Изучение состава гидролизатов и сухого остатка гидролизованной древесины было проведено, чтобы в какой-то мере охарактеризовать изменения, которые происходят в древесине лиственницы в процессе предгидролиза различными реагентами. Режимы обработок были выбраны на основе данных, которые приводятся в работах Г. С. Косой, А. С. Косого, И. С. Хуторщикова и др.

Кислый предгидролиз проводили 0,5% раствором серной кислоты при температуре 120°C в течение 2 часов. Водный предгидролиз проведен при 160°C в течение 2 часов. Щелочную экстракцию 0,5% раствором углекислого натрия проводили в течение 1 часа, исходя из опытных данных.

Результаты анализа гидролизованной и исходной древесины представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходной и гидролизованной древесины лиственницы сибирской, %

Вид обработки	Растворимость древесины	Целлюлоза Кюршнера	Пентозаны в целлюлозе	Целлюлоза без пентозана	Лигнин	Пентозаны	Экстрагируемые вещества		Легкогидролизуемые (по убыли в весе)
							эфиром	водой	
Исходная древесина	—	44,5	4,2	42,6	26,4	7,1	0,7	15,1	26,5
Водный предгидролиз	25,2	42,0	2,8	40,8	25,2	3,3	0,6	5,6	8,4
Кислый предгидролиз	19,8	43,6	3,3	42,2	25,4	5,2	0,6	5,0	9,7
Щелочная экстракция	14,4	44,3	4,1	42,5	25,2	6,5	0,5	6,8	15,9

Как следует из табл. 1, древесина лиственницы (смесь 24 образцов) содержит 15% водорастворимых веществ и 42,6% целлюлозы. При экстракции древесины различными реаген-

тами наибольшее количество веществ удаляется при водном предгидролизе (25,2%) и наименьшее — при щелочной экстракции (14,4%). Это различие можно объяснить кислотностью среды при обработке, температурой и продолжительностью обработки. Количество лигнина и целлюлозы в пересчете на исходную древесину изменяется незначительно. Пентозаны удаляются при экстракции древесины на 10—50%, в большей степени при водном предгидролизе и в меньшей — при щелочной экстракции.

Состав углеводов в гидролизатах, определенный методом бумажной хроматографии, представлен в табл. 2. В гидролизатах были обнаружены ксилоза, манноза, галактоза и арабиноза. После инверсии гидролизатов количество сахаров возросло. Таким образом, при водном предгидролизе извлекается наибольшее количество сахаров, но большая часть их находится в полимерной форме. Кислый предгидролиз дает без дополнительной инверсии 11,25% простых сахаров. Щелочная экстракция извлекает наименьшее количество сахаров.

Таблица 2

Состав сахаров в гидролизатах лиственницы сибирской

Гидролизат	Концентрация редуцирующих веществ в растворе, %	Процент сахаров от древесины					всего сахара
		ксилозы	арабинозы	маннозы	галактозы	глюкозы	
Водный до инверсии	2,14	0,80	1,15	0,20	1,65	—	3,80
Водный после инверсии	4,5	1,55	1,45	4,93	8,53	0,70	17,16
Кислый . . . . .	3,22	1,30	1,80	2,65	5,50	—	11,25
Щелочной после инверсии . . . . .	1,9	0,8	0,8	0,5	4,6	—	6,70

## II. Получение небеленых лиственничных целлюлоз и характеристика их полидисперсности и химического состава

Результаты исследования подтверждают, что из древесины лиственницы путем предварительной экстракции древесины водой, растворами серной кислоты и углекислого натрия с последующей сульфатной варкой можно получить обогащенные целлюлозы.

Сульфатную варку проводили по одному режиму: расход NaOH — 25%, сульфидность щелока — 25%, подъем темпера-

туры до 170°C — 3 часа, стоянка на конечной температуре — 2 часа, модуль варки 1:5. Предгидролиз проведен по указанным выше режимам. Результаты химического анализа небеленых целлюлоз представлены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав небеленых целлюлоз

Номер образца	Вид обработки	Жесткость перм. ед.	Медно-аммиачная вязкость, мл	Содержание лигнина, %	Зола, %	Содержание альфа-целлюлозы, %	Пентозаны, %	Ксилан, %	Маннан, %
1	H <sub>2</sub> O	95	2,46	190	0,21	97,0	2,33	2,13	1,16
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92	2,41	180	0,22	95,7	3,29	2,81	1,94
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	97	2,72	210	0,37	95,2	3,95	3,91	3,46

Наиболее химически чистой является целлюлоза водного предгидролиза, она имеет наибольшее количество альфа-целлюлозы и меньше гемицеллюлозных примесей. Наименее химически чистая — целлюлоза щелочной экстракции. Целлюлоза кислого предгидролиза занимает промежуточное положение.

Для небеленых целлюлоз проводилось изучение распределения по величине молекул описанным ранее методом. Содержание целлюлозы в различных интервалах степени полимеризации представлено в табл. 4. На рис. 1—4 даны дифференциальные кривые молекулярно-весового распределения для образцов небеленых целлюлоз 1—3. Развернутые таблицы экспериментальных данных фракционирования небеленых целлюлоз представлены на стр. 118—123 диссертационной работы.

Таблица 4

Фракционный состав небеленых целлюлоз

Номер образца	Вид обработки	Количество целлюлозы по интервалам СП, %							
		средняя СП	до 200	200—600	600—1200	1200—1500	1500—2000	2000—2500	свыше 2500
1	H <sub>2</sub> O	1335	5,6	15,0	28,0	12,0	17,0	13,0	9,4
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1480	4,0	16,4	20,0	10,4	19,2	30,0	—
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1580	3,6	12,0	24,4	10,0	13,2	17,2	19,6



При рассмотрении распределения массы целлюлозы по узким интервалам СП для образцов 1—3 наблюдается некоторое сходство в области СП до 2000 (табл. 4). В области свыше 2000 наблюдается различие. Целлюлоза кислого предгидролиза имеет в интервале СП 2000—2500 в 2,3 раза больше массы, чем целлюлоза водного предгидролиза и в 1,8 раза больше, чем целлюлоза щелочной экстракции.

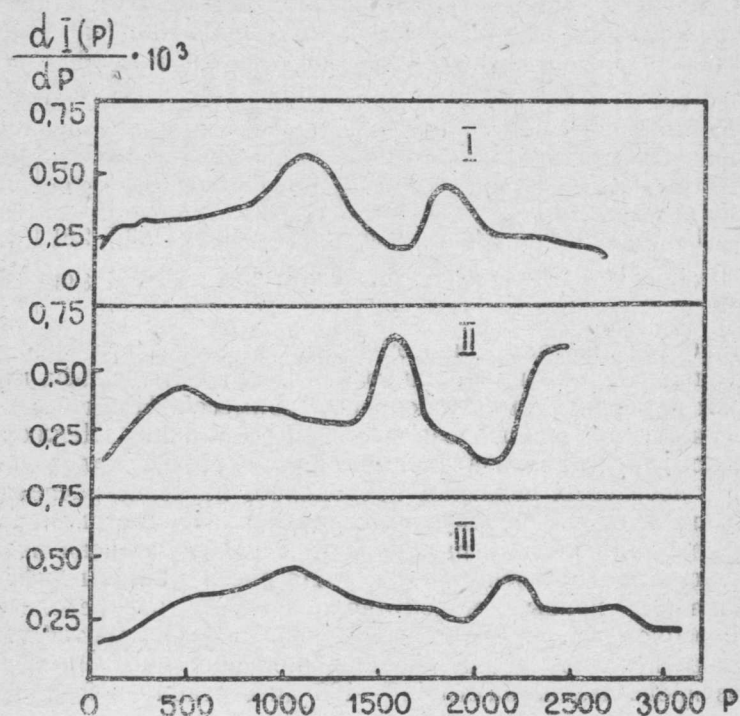


Рис. 1. Дифференциальные кривые молекулярно-вещного распределения небеленых целлюлоз:  
I — водного и II — кислого предгидролиза; III — щелочной экстракции

Содержание низкомолекулярных фракций с СП до 200 для всех небеленых целлюлоз составляет 3,6—5,6%. Дифференциальные кривые небеленых целлюлоз довольно размыты, особенно у целлюлозы щелочной экстракции. Небеленые целлюлозы имеют высокую полидисперсность, больше половины массы содержат в области СП свыше 1200. Различия во фракционном составе небеленых целлюлоз вызваны, очевидно, видом предварительной экстракции древесины.

Для сравнения был проведен опыт воспроизводимости фракционного состава целлюлозы в процессе ее выделения из

древесины с помощью водного предгидролиза. Была получена удовлетворительная воспроизводимость фракционного состава для параллельных варок. Средние СП близки между собой. Общая сумма фракций в интервалах СП 200—1500 и 1500—2500 была одинаковой. Результаты представлены в тексте диссертации, стр. 127—129.

### III. Изучение влияния вида предварительной экстракции и режима отбелки на перераспределение фракционного состава и химические свойства лиственных целлюлоз

Небеленые целлюлозы, полученные различными способами предгидролиза, были отбелены путем комбинированной отбелки. Отбелка проводилась по двум схемам: 1-ая схема «а» включала 2 ступени хлорирования, щелочную промывку после каждой из них, гипохлоритную отбелку, добелку двуокисью хлора и кислотку. 2-ая схема «б» — ступень хлорирования, щелочную промывку, гипохлоритную отбелку, 2 ступени добелки двуокисью хлора с щелочной промывкой между ними, кислотку. По схемам «а» и «б» отбеливали целлюлозы водного и кислого предгидролиза. В случае целлюлозы щелочной экстракции применяли схему «б», а также использовали обработку 5% NaOH на холоду в течение 1 мин. для повышения содержания альфа-целлюлозы. Поэтому 3-я схема отбелки «в», для целлюлозы щелочной экстракции, включала ступень хлорирования, щелочную промывку, гипохлоритную отбелку, холодное облагораживание 5% NaOH, добелку двуокисью хлора и кислотку. Условия отбелки подробно даны в диссертационной работе на стр. 132—134.

Результаты химического анализа беленых целлюлоз представлены в табл. 5.

Таблица 5

Химические показатели беленых целлюлоз

Номер образца	Содержание альфа-целлюлозы, %	Пентозаны, %	Зола, %	Медноаммиачная вязкость МП (0,7% р-ра)	Растворимость в цинкаты натрия, %	Средняя СП (нитрат)	Ксилан, %	Маннан, %
1а	96,7	2,08	0,04	116	6,13	1240	2,03	0,83
1б	96,6	2,30	0,03	117	6,43	1265	1,88	0,89
2а	95,0	3,23	0,07	—	7,88	1090	2,77	1,49
2б	95,45	3,08	0,06	130	7,68	1050	2,77	1,64
3б	94,0	3,60	0,11	127	7,6	1240	3,50	2,76
3в	96,0	2,80	0,12	124	5,7	1135	2,96	3,17

Расход хлора на отбелку составлял 5,4—6,6%. Больших различий в отбелке целлюлоз разных видов предгидролиза не наблюдалось. По расходу хлора облагороженные предгидролизом лиственничные сульфатные целлюлозы близки к

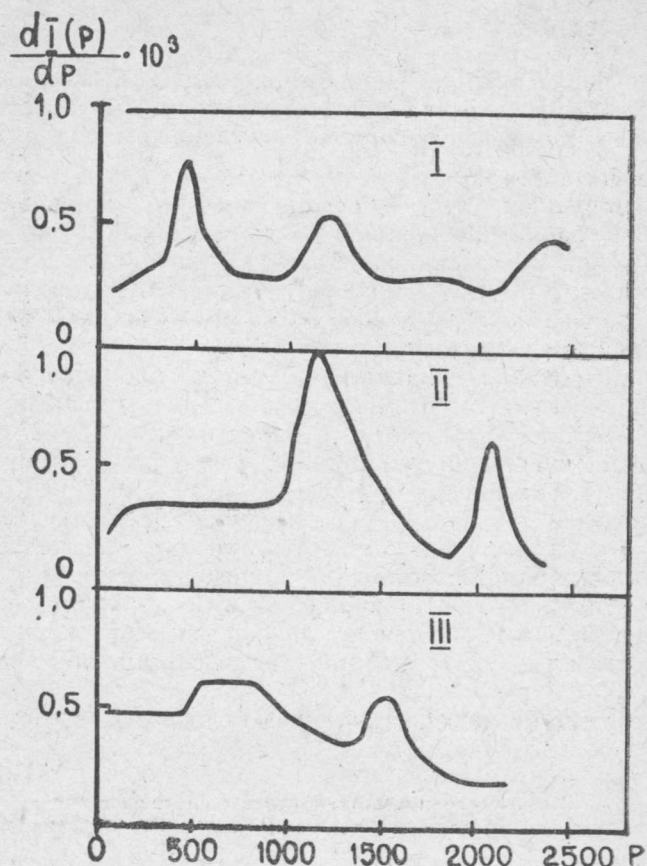


Рис. 2. Дифференциальные кривые молекулярно-вещного распределения беленых целлюлоз: I — водного (образец 1 а) и II — кислого предгидролиза (образец 2 а); III — щелочной экстракции (образец 3 а)

сульфитным. Как видно из табл. 5, целлюлозы в процессе отбелки, в основном, сохраняют высокое содержание альфа-целлюлозы (94,0—96,7%). Как и для небеленых целлюлоз, наиболее химически чистые — беленые целлюлозы водного предгидролиза.

Был изучен фракционный состав беленых лиственничных целлюлоз. Результаты фракционирования представлены на

рис. 2—3 и в табл. 6. Развернутые таблицы результатов фракционирования представлены в диссертационной работе, стр. 146—157.

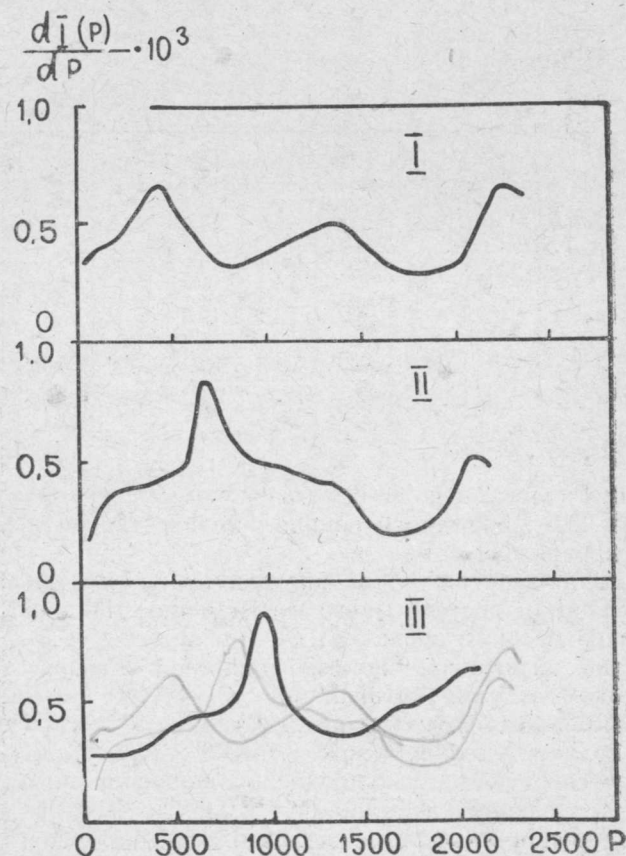


Рис. 3. Дифференциальные кривые молекулярно-вещного распределения беленых целлюлоз: I — водного (образец 1 б) и II — кислого предгидролиза (образец 2 б); III — целлюлоза щелочной экстракции (образец 3 б)

Целлюлозы одного вида предгидролиза, но разных схем отбелки имеют сходство по отдельным интервалам СП. В целлюлозах 1 а и 1 б в области СП 200—2000 находится одинаковое количество массы (70%). Различие наблюдается в области СП до 200 и в высокомолекулярной области с СП > 2000. Эти различия можно объяснить большим расходом хлора на гипохлоритную отбелку целлюлозы 1 б.



Таблица 6

## Фракционный состав беленых целлюлоз

Номер образца	Средняя СП	Количество целлюлозы по интервалам СП, %							всего свыше 1200
		до 200	200—600	600—1200	1200—1500	1500—2000	2000—2500	свыше 2500	
1а	1240	5,2	20,4	24,0	12,8	14,4	18,8	6,0	50,4
1б	1265	7,6	20,4	21,6	13,6	14,4	22,4	—	50,4
2а	1090	6,0	14,4	32,4	19,6	12,4	15,2	—	47,2
2б	1050	5,6	17,2	36,0	13,2	12,8	15,2	—	41,2
3б	1240	5,6	14,8	33,6	11,2	24,8	10,0	—	46,0
3в	1135	9,6	20,4	30,8	12,4	16,4	10,4	—	39,2

Для целлюлоз 2а и 2б имеется некоторое различие в области СП 200—1500, хотя общее количество целлюлозы в этом интервале СП одинаково.

Для целлюлоз щелочной экстракции 3б и 3в различия во фракционном составе более существенны. Целлюлоза 3б имеет более высокую среднюю СП, чем целлюлоза 3в, содержит меньше низкомолекулярных фракций и большее количество высокомолекулярных фракций с СП > 1200. Это различие отчасти вызвано обработкой целлюлозы 3в 5% NaOH. Средняя СП целлюлоз одной схемы отбелки («б») понижается в большей степени для целлюлоз кислого предгидролиза (с 1480 до 1050) и щелочной экстракции (с 1580 до 1240) и в меньшей степени для целлюлозы водного предгидролиза (с 1335 до 1265). Целлюлоза 1б сохранила, в основном, фракции с СП > 1500, в то время как целлюлозы 2б и 3б значительно уменьшили содержание этих фракций при отбелке (на 16—21%). В области СП 600—1500, наиболее благоприятной для растворимых целлюлоз, целлюлоза кислого предгидролиза 2б содержит наибольшее количество массы (49,2%), а целлюлоза водного предгидролиза — наименьшее количество (35,2%). Целлюлоза щелочной экстракции имеет в области СП 600—1500 — 44,8% массы. Таким образом, наиболее благоприятное молекулярно-весовое распределение имеет целлюлоза кислого предгидролиза. Далее следует целлюлоза щелочной экстракции и, наконец, целлюлоза водного предгидролиза. Однако беленые целлюлозы содержат значительную

часть высокополимерных фракций с СП > 1500 (28—39%), что может вызвать затруднения при производстве вискозного волокна.

Далее был определен фракционный состав целлюлозы при хлорировании в одну и две ступени с одним и тем же расходом хлора для одного образца целлюлозы кислого предгидролиза. Результаты фракционирования представлены в табл. 7.

Таблица 7

## Изменение фракционного состава целлюлозы в процессе хлорирования

Целлюлоза	Жесткость целлюлозы, перм. ед.	Средн. СП	Содержание целлюлозы по интервалам СП, %						
			до 200	200—600	600—1000	1000—1500	1500—2000	2000—2500	свыше 1500
Небеленая . . . . .	92	1480	4,0	16,4	14,0	16,4	19,2	30,0	49,2
После хлорирования в одну ступень . . . . .	29	1390	4,0	10,8	20,4	18,0	15,2	31,6	46,8
После хлорирования в две ступени . . . . .	22	1400	6,0	15,6	24,4	8,0	16,4	29,6	46,0

Как следует из табл. 7, значительной разницы во фракционном составе целлюлоз после хлорирования в одну и две ступени не наблюдается. Средняя СП остается на одном уровне. Несколько различно расположение и высота максимумов на дифференциальных кривых.

Для проверки, какое действие оказывают на фракционный состав целлюлозы различные добеливающие реагенты, нами был определен фракционный состав мягкой сульфатной целлюлозы водного предгидролиза, отбеленной в одном случае гипохлоритом натрия, в другом — двуокисью хлора. Условия варки и отбелки целлюлоз, характеристика их химических свойств даны в диссертации, стр. 169. В табл. 8 представлены данные фракционирования небеленой и беленой целлюлоз.

Как показывают результаты фракционирования, целлюлоза, отбеленная гипохлоритом, претерпела большие изменения, чем целлюлоза, отбеленная двуокисью хлора, т. е. добелка гипохлоритом разрушает целлюлозу, в то время как двуокись хлора оказывает умеренное действие на целлюлозу.

Таблица 8

Изменение фракционного состава целлюлозы  
в процессе доделки различными реагентами

Целлюлоза	Средн. СП	Содержание фракции по интервалам СП, %			
		0—200	200—600	600—1200	свыше 1200
Небеленая . . . .	866	9,0	21,0	46,0	24,0
Беленая:					
гипохлоритом . .	666	24,0	30,0	29,0	17,0
двуокисью хлора	750	13,0	29,0	37,0	21,0

Беленые целлюлозы были испытаны на реакционную способность к вискозообразованию методом фильтрации. Наиболее реакционно способными оказались целлюлозы кислого предгидролиза. Целлюлозы водного предгидролиза и щелочной экстракции имели большее замедление при фильтрации. При сопоставлении фракционного состава и реакционной способности целлюлоз оказывается, что целлюлоза кислого предгидролиза, имеющая в области СП 600—1500 более половины массы целлюлозы, обладает лучшей реакционной способностью. Целлюлозы водного предгидролиза и щелочной экстракции, имеющие менее благоприятное молекулярно-весовое распределение, оказывают большое сопротивление при фильтрации вискозных растворов.

#### IV. Изучение перераспределения фракционного состава лиственничных целлюлоз в процессе щелочной окислительной деструкции

Вопрос о перераспределении фракционного состава алкалицеллюлозы в процессе предсозревания является важным, так как свойства готового волокна определяются фракционным составом целлюлозы после предсозревания. Поэтому мы использовали определение полидисперсности алкалицеллюлозы в качестве метода характеристики целлюлозы для производства вискозного и кордного волокна. Был определен фракционный состав целлюлоз различного вида предгидролиза после предсозревания. Предсозревание проводилось при температуре 25°С в течение 48 час. Результаты фракционирования представлены в табл. 9.

Таблица 9

Изменение фракционного состава целлюлоз в процессе предсозревания

Номер образца	Средняя СП	Содержание целлюлозы по интервалам СП, %						
		до 200	200—400	400—600	600—800	800—1000	1000—1500	свыше 1500
До предсозревания								
1а	1240	5,2	8,0	12,4	7,2	6,4	21,6	39,4
2б	1050	5,6	8,0	9,2	15,6	11,2	22,4	28,0
3б	1240	5,6	6,4	8,4	9,2	15,2	20,4	34,8
После предсозревания								
1а	540	16,0	23,0	18,0	20,0	10,0	13,0	—
			61,0					
2б	520	8,0	46,0	20,0	17,0	9,0	—	—
			83,0					
3б	535	18,0	21,0	25,0	20,0	16,0	—	—
			66,0					

В результате предсозревания целлюлозы претерпевают значительные изменения во фракционном составе. Средняя СП уменьшается в 2 и более раза. Основная масса молекул (60—80%) лежит в интервале СП 200—800. Надо отметить, что целлюлозы различных видов предгидролиза ведут себя по-разному в процессе предсозревания. Это ярко выражено на дифференциальных кривых распределения целлюлоз по длине молекул (рис. 4).

Целлюлоза кислого предгидролиза имеет на дифференциальной кривой один ярко выраженный максимум в области СП 300—500, в котором сосредоточено ~ 60% массы. Дифференциальные кривые целлюлоз водного предгидролиза и щелочной экстракции имеют после предсозревания два и более максимума.

По-разному шло накопление низкомолекулярных фракций с СП до 200 в исследуемых целлюлозах в процессе предсозревания. Высокомолекулярные фракции с СП свыше 1000 сохранились после предсозревания только в целлюлозе водного предгидролиза.



Таким образом, наиболее однородной из трех целлюлоз после предсозревания оказалась целлюлоза кислого предгидролиза. Она имеет в области СП 200—800 83% массы целлюлозы. Целлюлозы водного предгидролиза и щелочной экстракции содержат только 61—66% массы в этом интервале СП.

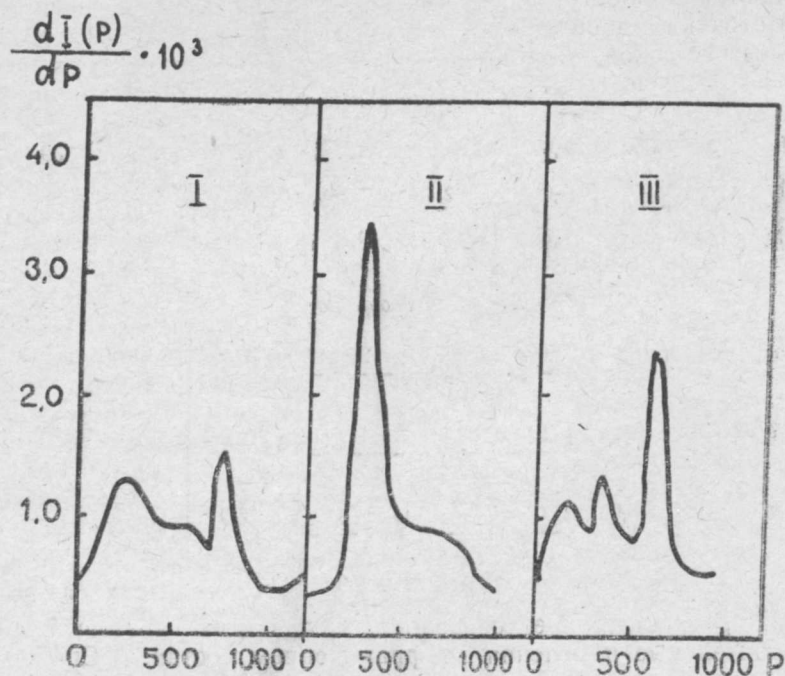


Рис. 4. Дифференциальные кривые молекулярно-вещного распределения беленых целлюлоз после предсозревания: I — водного; II — кислого предгидролиза; III — щелочной экстракции

#### Основные выводы

1. Проведено исследование молекулярно-вещного распределения и химических свойств сульфатных облагороженных целлюлоз из древесины лиственницы сибирской.

2. В результате лабораторных опытов было установлено, что предварительная экстракция древесины водой, разбавленными растворами серной кислоты и углекислого натрия с последующей сульфатной варкой, дает возможность получить из древесины лиственницы сибирской качественные небеленые целлюлозы с содержанием альфа-целлюлозы 95,2—97,0%; пентозанов 2,3—3,9%, выход 32—37%.

3. Водный предгидролиз дает целлюлозу более химически чистую, щелочная экстракция — менее химически чистую. Целлюлоза кислого предгидролиза занимает промежуточное положение.

4. В работе было показано, что небеленые сульфатные целлюлозы различного вида предварительной экстракции отличаются хорошей белимостью. В условиях многоступенчатой отбелки с добелкой двуокисью хлора были получены целлюлозы высокой химической чистоты и белизны: содержание альфа-целлюлозы 94,0—96,7%, пентозанов — 2—3%, манна — 0,8—3,0%; белизна — 90—91%.

5. Изучение молекулярно-вещного распределения небеленых целлюлоз различных видов предварительной экстракции показало, что наименьшее воздействие на целлюлозу оказывает щелочная экстракция. Целлюлоза щелочной экстракции имеет наибольшую среднюю СП (1580) и содержит в интервале СП 3000—3200 6,4% массы, в то время как в целлюлозах водного и кислого предгидролиза цепи с СП > 3000 полностью разрушены. Соответственно, выход целлюлозы щелочной экстракции при варке выше, чем целлюлоз водного и кислого предгидролиза.

6. Была показана удовлетворительная воспроизводимость фракционного состава небеленых целлюлоз на примере целлюлозы водного предгидролиза в одинаковых условиях делигнификации.

7. В работе было установлено, что процесс отбелки приводит к перераспределению фракционного состава целлюлоз, а именно:

а) увеличивается содержание молекул с СП 200—1500, содержание фракций с СП > 1500 уменьшается на 20—22%. Однако фракции с СП > 1500 составляют в беленых целлюлозах 26—39%;

б) содержание низкомолекулярных фракций с СП до 200 возрастает при отбелке незначительно (на 1—2%) и составляет 5,2—7,6%;

в) целлюлозы различных схем отбелки, но одного вида предгидролиза несколько отличаются по фракционному составу. Наибольшее действие на фракционный состав целлюлозы оказывает холодное облагораживание;

г) при одинаковых условиях отбелки наибольшее перераспределение фракционного состава происходит в целлюлозах кислого предгидролиза и щелочной экстракции, наименьшее в целлюлозе водного предгидролиза. Целлюлоза кислого предгидролиза содержит в области СП 600—1500 50—52% массы, а целлюлозы водного предгидролиза и щелочной экстракции значительно меньше.

БИБЛИОТЕКА  
Карельского филиала  
Академии наук СССР

8. Было показано, что при хлорировании образца целлюлозы кислого предгидролиза в одну и две ступени значительной разницы во фракционном составе хлорированных целлюлоз не наблюдается.

9. При добелке мягкой сульфатной целлюлозы водного предгидролиза гипохлоритом натрия происходит значительное увеличение низкомолекулярных фракций с СП до 200 (с 9% до 24%) и разрушение всех молекул с СП > 1500. Добелка двуокисью хлора оказывает незначительное действие на фракционный состав целлюлозы.

10. Было найдено, что беленые целлюлозы различных видов предварительной экстракции обладают удовлетворительной реакционной способностью к вискозообразованию. Наименьшее замедление фильтрации оказывает целлюлоза кислого предгидролиза.

11. В работе было установлено, что наибольшие изменения в полидисперсности изученных целлюлоз происходят в процессе щелочного предсозревания. При этом оказалось, что более однородной после предсозревания является целлюлоза кислого предгидролиза. Дифференциальная кривая этой целлюлозы имеет ярко выраженный максимум, в то же время дифференциальные кривые целлюлоз водного предгидролиза и щелочной экстракции имеют два и более максимума.

12. Изучение полидисперсности беленых целлюлоз, а также перераспределение фракционного состава алкалицеллюлоз в процессе предсозревания показало, что наиболее благоприятное молекулярно-весовое распределение имеет целлюлоза кислого предгидролиза, что обеспечивает лучшие качественные показатели получаемых волокон. Вместе с тем, полученные при предгидролизе кислые гидролизаты содержат 11% простых сахаров. Поэтому с точки зрения качества целлюлозы в отношении ее полидисперсности и реакционной способности и использования гидролизатов кислый предгидролиз можно считать лучшим из исследованных видов предварительной экстракции.

*Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:*

Коржицкая З. А., Хуторщиков И. С. «Бумажная промышленность», 1965, № 10.

Коржицкая З. А., Хуторщиков И. С. «Лесной журнал», 1966, № 1.

Антоновский С. Д., Чочиева М. М., Жданеева З. А. «Бумажная промышленность», 1963, № 2.

66181 K